

DOCKET NO.: 266359US6PCT

10/525218  
DT01 Rec'd PCT/PTC 22 FEB 2005

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Tarou KANAMORI, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP03/10066

INTERNATIONAL FILING DATE: August 7, 2003

FOR: COATING COMPOSITIONS

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119**  
**AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Commissioner for Patents  
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:


**COUNTRY**  
Japan

**APPLICATION NO**  
2002-241028

**DAY/MONTH/YEAR**  
21 August 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP03/10066. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon  
Attorney of Record  
Registration No. 24,618  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423

Customer Number

**22850**

(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 08/03)

10/525218

Rec'd PTO 22 FEB 2005

PCT/JP03/10066

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

07.08.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

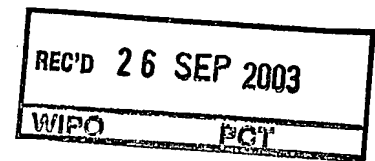
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2002年 8月21日

出願番号  
Application Number: 特願2002-241028

[ST. 10/C]: [JP2002-241028]

出願人  
Applicant(s): JSR株式会社

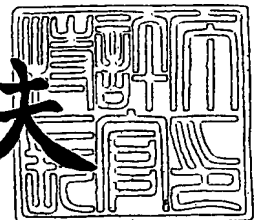


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 9月12日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 10114

【あて先】 特許庁長官殿

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 金森 太郎

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 能村 仲篤

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 西川 昭

【特許出願人】

【識別番号】 000004178

【氏名又は名称】 ジェイエスアール株式会社

【代表者】 吉田 淑則

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013066

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

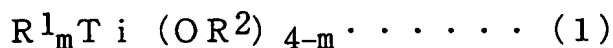
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

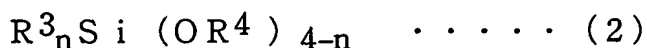
【発明の名称】 コーティング用組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 a) 金属微粒子、及び／又は金属酸化物微粒子、b) 下記一般式 (1)



(式中、 $R^1$ は複数個存在するときは同一または異なり、炭素数 1～8 の有機基、 $R^2$ は複数個存在するときは同一または異なり、炭素数 1～6 のアルキル基または炭素数 1～6 のアシル基もしくはフェニル基を示し、 $m$ は 0～3 の整数である) で表される、チタンアルコレート、該チタンアルコレートの加水分解物、該チタンアルコレートの縮合物、該チタンアルコレートのキレート化合物、該チタンアルコレートのキレート化合物の加水分解物、該チタンアルコレートのキレート化合物の縮合物、並びに上記一般式 (1) で表されるチタンアシレート、該チタンアシレートの加水分解物、および該チタンアシレートの縮合物、該チタンアシレートのキレート化合物、該チタンアシレートのキレート化合物の加水分解物、該チタンアシレートのキレート化合物の縮合物、の群から選ばれた少なくとも 1 種、c) 下記一般式 (2)



(式中、 $R^3$  は複数個存在するときは同一または異なり、炭素数 1～8 の 1 価の有機基を示し、 $R^4$  は複数個存在するときは同一または異なり、炭素数 1～5 のアルキル基または炭素数 1～6 のアシル基を示し、 $n$ は 0～3 の整数である) で表されるオルガノシラン、該オルガノシランの加水分解物、該オルガノシランの縮合物の群から選ばれた少なくとも 1 種、を含有することを特徴とするコーティング用組成物。

【請求項 2】 a) 金属微粒子、及び／又は金属酸化物微粒子、c) 上記一般式 (2) で表されるオルガノシラン、該オルガノシランの加水分解物、該オルガノシランの縮合物の群から選ばれた少なくとも 1 種、d)  $SiO$  結合を有し、重量平均分子量が 300～100,000 であり、かつ、 $-(RO)_p-(R'O)_q-R''$  (式中、 $R$  および  $R'$  は、同一または異なり、炭素数 1～5 のアルキ

ル基を示し、 $R''$  は水素原子または炭素数 1～5 のアルキル基を示し、 $p$  および  $q$  は、 $p + q$  の値が 2～50 となる数である) で表される構造を含有するオルガノシロキサンオリゴマー、を含有することを特徴とするコーティング用組成物。

【請求項 3】 上記 a)、b)、c)、d) を含有することを特徴とするコーティング用組成物。

【請求項 4】 さらに (f) 触媒を含有することを特徴とする、請求項 1～3 いずれか記載のコーティング用組成物。

#### 【発明の詳細な説明】

【従来の技術】 金属微粒子、及び／又は金属酸化物微粒子を含有するコーティング材は、光学材料、触媒材料、電子材料、センサー材料等に幅広く利用することができる。また、シラン系バインダーは有機バインダーに比較し、その優れた耐久性から、特に紫外線や高温にさらされる環境下では、上記金属微粒子、及び／又は金属酸化物微粒子のバインダーとして好適に使用されている。これに関し、金属酸化物微粒子を含有するシラン系コーティング材料の製造方法としては (1) 金属微粒子、及び／又は金属酸化物微粒子を相溶性の良い溶媒に微粒化、分散させゾル状態とした後、シラン系バインダーと混合する。(2) シラン系バインダーの原料となる加水分解性シランと金属微粒子、及び／又は金属酸化物微粒子とを混合させた後、金属微粒子、及び／又は金属酸化物存在下で加水分解性シランを高分子量化させる、等の方法が挙げられる。

#### 【0001】

しかしながらこれらの方法では特に金属微粒子、及び／又は金属酸化物微粒子の含有量が多くなると、分散安定性が悪くなり粒子が凝集する傾向があるため、塗膜にした場合不透明となる場合が多く、透明性を必要とする用途へは適用できない。特に金属微粒子、及び／又は金属酸化物微粒子の含有量が 25% を超えた場合に上記傾向が顕著になる。

#### 【0002】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は金属微粒子、及び／又は金属酸化物微粒子を含有し、該微粒子の分散性が良好で、高い透明性を有する塗膜が得ら

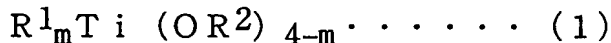
れるシラン系コーティング用組成物を提供することを目的とする。

【0003】

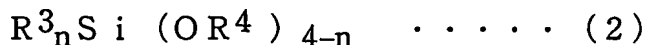
【発明を解決するための手段】本発明は上記従来技術の問題点に対し、鋭意研究を重ねた結果、加水分解性シランに加え、特定の構造を有するチタン化合物、及び／または特定の構造を有するオルガノシロキサンオリゴマーを含有する場合に、金属微粒子、及び／又は金属酸化物微粒子を高含有量で分散でき、かつ、膜厚0.2 μmの乾燥塗膜を形成した場合の全光線透過率が80%以上という高い透明性を有することを見だし、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は下記のコーティング用組成物に関するものである。

1. a) 金属微粒子、及び／又は金属酸化物微粒子、b) 下記一般式(1)



(式中、 $R^1$ は複数個存在するときは同一または異なり、炭素数1～8の有機基、 $R^2$ は複数個存在するときは同一または異なり、炭素数1～6のアルキル基または炭素数1～6のアシル基もしくはフェニル基を示し、 $m$ は0～3の整数である)で表される、チタンアルコレート、該チタンアルコレートの加水分解物、該チタンアルコレートの縮合物、該チタンアルコレートのキレート化合物、該チタンアルコレートのキレート化合物の加水分解物、該チタンアルコレートのキレート化合物の縮合物、並びに上記一般式(1)で表されるチタンアシレート、該チタンアシレートの加水分解物、および該チタンアシレートの縮合物、該チタンアシレートのキレート化合物、該チタンアシレートのキレート化合物の加水分解物、該チタンアシレートのキレート化合物の縮合物、の群から選ばれた少なくとも1種、c) 下記一般式(2)



(式中、 $R^3$ は複数個存在するときは同一または異なり、炭素数1～8の1価の有機基を示し、 $R^4$ は複数個存在するときは同一または異なり、炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～6のアシル基を示し、 $n$ は0～3の整数である)で表されるオルガノシラン、該オルガノシランの加水分解物、該オルガノシランの縮合物の群から選ばれた少なくとも1種、を含有することを特徴とするコーティング用組成物。

2. a) 金属微粒子、及び／又は金属酸化物微粒子、c) 上記一般式(2)で表されるオルガノシラン、該オルガノシランの加水分解物、該オルガノシランの縮合物の群から選ばれた少なくとも1種、d) Si-O結合を有し、重量平均分子量が300~100,000であり、かつ、 $-(RO)_p-(R'O)_q-R''$  (式中、RおよびR'は、同一または異なり、炭素数1~5のアルキル基を示し、R''は水素原子または炭素数1~5のアルキル基を示し、pおよびqは、p+qの値が2~50となる数である)で表される構造を含有するオルガノシロキサンオリゴマー、を含有することを特徴とするコーティング用組成物。

3. 上記a)、b)、c)、d)を含有することを特徴とするコーティング用組成物。

4. さらに(f)触媒を含有することを特徴とする、請求項1~3いずれか記載のコーティング用組成物。

#### 【0004】

#### 【発明の実施の形態】

#### コーティング組成物

本発明のコーティング用組成物を構成要件別に説明する。

#### a) 成分:

a) 成分は金属微粒子、及び／又は金属酸化物微粒子である。その形態は粉体であっても、溶媒分散体であっても良い。一次粒子径は200nm以下、好ましくは100nm以下が良い。一次粒径が200nmを超える場合、透明性が劣り、膜厚0.2μmの乾燥塗膜を形成した際の全光線透過率が80%未満となる場合がある。(a)成分は、無機化合物の粉体および／またはゾルもしくはコロイドからなり、塗膜の所望の特性に応じて配合される。

(a)成分をなす化合物の具体例としては、SrTiO<sub>3</sub>、FeTiO<sub>3</sub>、WO<sub>3</sub>、SnO<sub>2</sub>、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、RuO<sub>2</sub>、CdO、CdS、CdSe、GaP、GaAs、CdFeO<sub>3</sub>、MoS<sub>2</sub>、LaRhO<sub>3</sub>、GaN、CdP、ZnS、ZnSe、ZnTe、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、ZrO<sub>2</sub>、InP、GaAsP、InGaAlP、AlGaAs、PbS、InAs、PbSe、InSb、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、AlGaAs、Al(OH)<sub>3</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、S

$i_3 N_4$ 、 $Sn-In_2 O_3$ 、 $Sb-In_2 O_3$ 、 $MgF$ 、 $CeF_3$ 、 $CeO_2$ 、 $3Al_2 O_3 \cdot 2SiO_2$ 、 $BeO$ 、 $SiC$ 、 $AlN$ 、 $Fe$ 、 $Co$ 、 $Co-FeO_x$ 、 $CrO_2$ 、 $Fe_4 N$ 、 $BaTiO_3$ 、 $BaO-Al_2 O_3-SiO_2$ 、 $Ba$ フェライト、 $SmCO_5$ 、 $YCO_5$ 、 $CeCO_5$ 、 $PrCO_5$ 、 $Sm_2 CO_{17}$ 、 $Nd_2 Fe_{14}B$ 、 $Al_4 O_3$ 、 $\alpha-Si$ 、 $SiN_4$ 、 $CoO$ 、 $Sb-SnO_2$ 、 $Sb_2 O_5$ 、 $MnO_2$ 、 $MnB$ 、 $Co_3 O_4$ 、 $Co_3 B$ 、 $LiTaO_3$ 、 $MgO$ 、 $MgAl_2 O_4$ 、 $BeAl_2 O_4$ 、 $ZrSiO_4$ 、 $ZnSb$ 、 $PbTe$ 、 $GeSi$ 、 $FeSi_2$ 、 $CrSi_2$ 、 $CoSi_2$ 、 $MnSi_{1.73}$ 、 $Mg_2 Si$ 、 $\beta-B$ 、 $BaC$ 、 $BP$ 、 $TiB_2$ 、 $ZrB_2$ 、 $HfB_2$ 、 $Ru_2 Si_3$ 、 $TiO_2$ （ルチル型、アナターゼ型）、 $TiO_3$ 、 $PbTiO_3$ 、 $Al_2 TiO_5$ 、 $Zn_2 SiO_4$ 、 $Zr_2 SiO_4$ 、 $2MgO_2-Al_2 O_3-5SiO_2$ 、 $Nb_2 O_5$ 、 $Li_2 O-Al_2 O_3-4SiO_2$ 、 $Mg$ フェライト、 $Ni$ フェライト、 $Ni-Zn$ フェライト、 $Li$ フェライト、 $Sr$ フェライトなどを挙げることができる。これら（a）成分は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。また、複合化したものを使用することもできる。また、これらの化合物に白金等の他の金属を担持したものや、他の元素で変性したものを使用しても良い。

（a）成分の存在形態には、粉体、水に分散した水系のゾルもしくはコロイド、アルコールなどの極性溶媒やトルエンなどの非極性溶媒中に分散した溶媒系のゾルもしくはコロイドがある。溶媒系のゾルもしくはコロイドの場合、その分散性によってはさらに水や溶媒にて希釈して用いてもよく、また分散性を向上させるために表面処理して用いてもよい。（a）成分が水系のゾルもしくはコロイド、あるいは溶媒系のゾルもしくはコロイドである場合、固形分濃度は40重量%以下が好ましい。

（a）成分の使用量は、コーティング用組成物における全固形分中で、1重量%～90重量%、好ましくは15～85重量%、さらに好ましくは、25～80重量%である。（a）成分の使用量がコーティング組成物全固形分中で、1重量%未満の場合は金属微粒子、及び／又は金属酸化物微粒子の持つ特性が発揮されない場合があり、90重量%を超える場合は塗膜とした場合にチョーキング等発生し、製膜性に劣る場合がある。



【0005】

(b) 成分:

本発明に用いられる (b) 成分は、上記一般式 (1) で表される、チタンアルコール、該チタンアルコールの加水分解物、該チタンアルコールの縮合物、該チタンアルコールのキレート化合物、該チタンキレート化合物の加水分解物、該チタンキレート化合物の縮合物、並びに上記一般式 (1) で表されるチタンアシレート、該チタンアシレートの加水分解物、および該チタンアシレートの縮合物、チタンアシレートのキレート化合物、該チタンアシレートのキレート化合物の加水分解物、および該チタンアシレートのキレート化合物の縮合物の群から選ばれた少なくとも1種である。すなわち、(b) 成分は、これら12種のうちの1種だけでもよいし、任意の2種以上の混合物であってもよい。

さらに、上記チタンアルコールやチタンアシレートのキレート化合物は、チタンアルコールと、 $\beta$ -ジケトン類、 $\beta$ -ケトエステル類、ヒドロキシカルボン酸、ヒドロキシカルボン酸塩、ヒドロキシカルボン酸エステル、ケトアルコールおよびアミノアルコールから選ばれる少なくとも1種の化合物（以下「キレート化剤」とも言う）との反応で得られる。これらのキレート化剤の中でも、 $\beta$ -ジケトン類または $\beta$ -ケトエステル類を用いることが好ましく、これらの具体例としては、アセチルアセトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸-n-プロピル、アセト酢酸-i-プロピル、アセト酢酸-n-ブチル、アセト酢酸-sec-ブチル、アセト酢酸-t-ブチル、2, 4-ヘキサノンジオン、2, 4-ヘプタンジオン、3, 5-ヘプタンジオン、2, 4-オクタンジオン、2, 4-ノナンジオン、5-メチルヘキサノンジオンなどを挙げる事ができる。ここで、上記チタンアルコールの加水分解物、上記チタンアルコールのキレート化合物の加水分解物、上記チタンアシレートの加水分解物、及び上記チタンアシレートのキレート化合物の加水分解物は、チタンアルコールまたはチタンアシレートに含まれる $OR^2$ 基がすべて加水分解されている必要はなく、例えば1個だけが加水分解されているもの、2個以上が加水分解されているもの、あるいはこれらの混合物であってもよい。

また、上記チタンアルコールの縮合物、上記チタンアルコールのキレート化

化合物の縮合物、上記チタンアシレート縮合物、及び上記チタンアシレートのキレート化合物の縮合物は、チタンアルコレート、チタンアルコレートのキレート化合物、チタンアシレート、およびチタンアシレートのキレート化合物の加水分解物の $Ti-OH$ 基が縮合して $Ti-O-Ti$ 結合を形成したものであるが、本発明では、 $Ti-OH$ 基がすべて縮合している必要はなく、僅かな一部の $Ti-OH$ 基が縮合したもの、縮合の程度が異なっているもの、また、 $M-OR$ 基と $M-OH$ 基が混在している縮合物の混合物などをも包含した概念である。

また、(b)成分として縮合物を使用する場合は、上記チタンアルコレート、上記チタンアルコレートのキレート化合物、チタンアシレート、およびチタンアシレートのキレート化合物から選ばれた1種、あるいは2種以上の混合物を予め加水分解・縮合したものを使用しても良く、あるいは市販されている縮合物を使用しても良い。また、チタンアルコレート、チタンアシレートの縮合物をそのまま使用しても良く、縮合物中に含まれる $OR^2$ 基の一部、または全てを加水分解したものや、あるいは、上記キレート化剤と反応させ、チタンキレート化合物の縮合物として使用しても良い。

上記チタンアルコレートの縮合物の市販品としては、日本曹達(株)製のA-10、B-2、B-4、B-7、B-10等がある。

(b)成分は、(a)成分の表面に吸着、結合し、(a)成分の分散粒子径を低下させる作用や分散性を高める作用がある。

上記一般式(1)における、 $R^1$ の炭素数1~8のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、 $i$ -プロピル基、 $n$ -ブチル基、 $sec$ -ブチル基、 $t$ -ブチル基、 $n$ -ペンチル基、 $n$ -ヘキシル基、 $n$ -ヘプチル基、 $n$ -オクチル基、2-エチルヘキシル基などのアルキル基；アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、バレリル基、ベンゾイル基、トリオイル基、カプロイル基などのアシル基；ビニル基、アリル基、シクロヘキシル基、フェニル基、エポキシ基、グリシジル基、(メタ)アクリルオキシ基、ウレイド基、アミド基、フルオロアセトアミド基、イソシアナート基などのほか、これらの基の置換誘導体などを挙げることができる。 $R^1$ の置換誘導体における置換基としては、例えば、ハロゲン原子、置換もしくは非置換のアミノ基、水酸基、メルカプト基

、イソシアナート基、グリシドキシ基、3, 4-エポキシシクロヘキシル基、(メタ) アクリルオキシ基、ウレイド基、アンモニウム塩基などを挙げることができる。ただし、これらの置換誘導体からなる $R^1$ の炭素数は、置換基中の炭素原子を含めて8以下が好ましい。一般式(1)中に複数個存在する $R^1$ は、相互に同一でも異なってもよい。

$R^2$ の炭素数1~6のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基などのアルキル基などを挙げることができる。また、炭素数1~6のアシル基としては、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、バレリル基、ベンゾイル基、トリオイル基、カプロイル基などを挙げることができる。

一般式(1)中に、 $R^2$ が複数個存在するときは、相互に同一でも異なってもよい。

これらの(b)成分のうち、チタンアルコレートおよびチタンアルコレートのキレート化合物の具体例としては、テトラ-*i*-プロポキシチタニウム、テトラ-*n*-ブトキシチタニウム、テトラ-*tert*-ブトキシチタニウム、ジ-*i*-プロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタニウム、ジ-*i*-プロポキシ・ビス(アセチルアセテート)チタニウム、ジ-*i*-プロポキシ・ビス(ラクテート)チタニウム、ジ-*i*-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタニウム、ジ-*n*-ブトキシ・ビス(トリエタノールアミナート)チタニウム、ジ-*n*-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタニウム、テトラキス(2-エチルヘキシルオキシ)チタニウムなどが挙げられる。

これらのチタンアルコレートおよびチタンアルコレートのキレート化合物のうち好ましいものとしては、テトラ-*i*-プロポキシチタニウム、テトラ-*n*-ブトキシチタニウム、テトラ-*tert*-ブトキシチタニウム、ジ-*i*-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタニウム、ジ-*n*-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタニウムを挙げることができる。

また、チタンアシレートおよびチタンアシレートのキレート化合物の具体例としては、ジヒドロキシ・チタンジブチレート、ジ-*i*-プロポキシ・チタンジアセ

テート、ビス（アセチルアセトナート）・チタンジアセテート、ビス（アセチルアセトナート）・チタンジプロピオネート、ジ-*i*-プロポキシ・チタンジプロピオネート、ジ-*i*-プロポキシ・チタンジマロニエート、ジ-*i*-プロポキシ・チタンジベンゾイレート、ジ-*n*-ブトキシ・ジルコニウムジアセテート、ジ-*i*-プロピルアルミニウムモノマロニエートなどを挙げることができ、特に好ましい化合物はジヒドロキシ・チタンジブチレート、ジ-*i*-プロポキシ・チタンジアセテートである。

これら（b）成分の好ましい使用量としては、（a）成分の固形分100重量部に対し、完全加水分解縮合物として1～50重量部、好ましくは2～45重量部、さらに好ましくは3～40部である。上記完全加水分解縮合物とは、一般式（1）において $R^2$  O-基が100%加水分解してTiOH基となり、さらに完全に縮合してTi-O-Ti構造になったものをいう。

これら（b）成分は、反応性をコントロールしゲル化を抑制するため、縮合物として使用するのがより好ましく、その縮合度は2量体から10量体が特に好ましい。これら縮合物は上記チタンアルコレート、上記チタンアルコレートのキレート化合物、チタンアシレート、およびチタンアシレートのキレート化合物から選ばれた1種、あるいは2種以上の混合物を予め加水分解・縮合したものを使用しても良く、あるいは市販されている縮合物を使用しても良い。また、チタンアルコレートやチタンアシレートの縮合物をそのまま使用しても良く、縮合物中に含まれるOR<sup>2</sup>基の一部、または全てを加水分解したものや、あるいは、上記キレート化剤と反応させ、チタンキレート化合物の縮合物として使用しても良い。（b）成分の縮合物（2量体から10量体）の市販品としては、日本曹達（株）製のA-10、B-2、B-4、B-7、B-10等がある。

これらの（b）成分は、1種単独あるいは2種以上混合して用いられる。

#### 【0006】

##### c）成分：

（c）成分は、上記一般式（2）で表されるオルガノシラン（以下「オルガノシラン（2）」という）、オルガノシラン（2）の加水分解物、およびオルガノシラン（2）の縮合物から選択された少なくとも1種である。すなわち、（c）成

分は、これら3種のうちの1種だけでもよいし、任意の2種の混合物であってもよいし、3種類すべてを含んだ混合物であってもよい。ここで、上記オルガノシラン(2)の加水分解物は、オルガノシラン(2)に2~4個含まれるOR<sup>4</sup>基がすべて加水分解されている必要はなく、例えば、1個だけが加水分解されているもの、2個以上が加水分解されているもの、あるいはこれらの混合物であってもよい。

また、上記オルガノシラン(2)の縮合物は、オルガノシラン(2)の加水分解物のシラノール基が縮合してSi-O-Si結合を形成したものであるが、本発明では、シラノール基がすべて縮合している必要はなく、僅かな一部のシラノール基が縮合したもの、縮合の程度が異なっているものの混合物などをも包含した概念である。

一般式(2)において、R<sup>3</sup>の炭素数1~8の1価の有機基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基などのアルキル基；アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、バレリル基、ベンゾイル基、トリオイル基、カプロイル基などのアシル基；ビニル基、アリル基、シクロヘキシル基、フェニル基、エポキシ基、グリシジル基、(メタ)アクリルオキシ基、ウレイド基、アミド基、フルオロアセトアミド基、イソシアナート基などのほか、これらの基の置換誘導体などを挙げることができる。

R<sup>3</sup>の置換誘導体における置換基としては、例えば、ハロゲン原子、置換もしくは非置換のアミノ基、水酸基、メルカプト基、イソシアナート基、グリシドキシ基、3,4-エポキシシクロヘキシル基、(メタ)アクリルオキシ基、ウレイド基、アンモニウム塩基などを挙げることができる。ただし、これらの置換誘導体からなるR<sup>3</sup>の炭素数は、置換基中の炭素原子を含めて8以下が好ましい。

一般式(2)中に、R<sup>3</sup>が2個存在するときは、相互に同一でも異なってもよい。

また、R<sup>4</sup>の炭素数1~5のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブ

チル基、*n*-ペンチル基などを挙げることができ、炭素数1~6のアシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、バレリル基、カプロイル基などを挙げることができる。

一般式(2)中に複数個存在するR<sup>4</sup>は、相互に同一でも異なってもよい。

このようなオルガノシラン(2)の具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-*n*-プロポキシシラン、テトラ-*i*-プロポキシシラン、テトラ-*n*-ブトキシシランなどのテトラアルコキシシラン類；メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、*n*-プロピルトリメトキシシラン、*n*-プロピルトリエトキシシラン、*i*-プロピルトリメトキシシラン、*i*-プロピルトリエトキシシラン、*n*-ブチルトリメトキシシラン、*n*-ブチルトリエトキシシラン、*n*-ペンチルトリメトキシシラン、*n*-ヘキシルトリメトキシシラン、*n*-ヘプチルトリメトキシシラン、*n*-オクチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリエトキシシラン、3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-ヒドロキシエチルトリメトキシシラン、2-ヒドロキシエチルトリエトキシシラン、2-ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、2-ヒドロキシプロピルトリエトキシシラン、3-ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、3-ヒドロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-イソシアナートプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアナートプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、3-(メタ)アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-(メタ)アタクリルオキシプロピルトリエト

キシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシランなどのトリアルコキシシラン類；ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジ-n-プロピルジメトキシシラン、ジ-n-プロピルジエトキシシラン、ジ-i-プロピルジメトキシシラン、ジ-i-プロピルジエトキシシラン、ジ-n-ブチルジメトキシシラン、ジ-n-ブチルジエトキシシラン、ジ-n-ペンチルジメトキシシラン、ジ-n-ペンチルジエトキシシラン、ジ-n-ヘキシルジメトキシシラン、ジ-n-ヘキシルジエトキシシラン、ジ-n-ヘプチルジメトキシシラン、ジ-n-ヘプチルジエトキシシラン、ジ-n-オクチルジメトキシシラン、ジ-n-オクチルジエトキシシラン、ジ-n-シクロヘキシルジメトキシシラン、ジ-n-シクロヘキシルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシランなどのジア

ルコキシシラン類；トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリエチルメトキシシラン、トリエチルエトキシシランなどのモノアルコキシシラン類のほか、メチルトリアセチルオキシシラン、ジメチルジアセチルオキシシランなどを挙げることができる。

これらのうち、トリアルコキシシラン類、ジアルコキシシラン類が好ましく、また、トリアルコキシシラン類としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシランが好ましく、さらに、ジアルコキシシラン類としては、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシランが好ましい。

本発明において、オルガノシラン(2)としては、特に、トリアルコキシシランのみ、あるいは、トリアルコキシシラン40～95モル%とジアルコキシシラン60～5モル%との組み合わせが好ましい。ジアルコキシシランをトリアルコキシシランと併用することにより、得られる塗膜を柔軟化し、耐アルカリ性を向上させることができる。

オルガノシラン(2)は、そのまま、あるいは加水分解物および／または縮合物として使用される。オルガノシラン(2)を加水分解物および／または縮合物として使用する場合は、予め加水分解・縮合させて(c)成分として使用することもできるが、後述するように、オルガノシラン(2)を残りの成分と混合して組

成物を調製する際に、適量の水〔後記（e）成分〕を添加することにより、オルガノシラン（1）を加水分解・縮合させて、（c）成分とすることが好ましい。本発明における水の使用量は、（c）成分におけるオルガノシラン（2）1モルに対して、通常、0.5～3モル、好ましくは、0.7～2モル程度である。なお、上記水は、上記（a）成分または後記する（e；水及び／又は有機溶媒）成分に含有されることのある水を包含するものである。

（c）成分が縮合物として使用されるとき、該縮合物のポリスチレン換算重量平均分子量（以下「 $M_w$ 」という）は、好ましくは、300～100,000、さらに好ましくは、500～50,000である。

また、（c）成分の市販品には、三菱化学（株）製のMKCシリケート、コルコート社製のエチルシリケート、東レ・ダウコーニング社製のシリコンレジン、東芝シリコーン（株）製のシリコンレジン、信越化学工業（株）製のシリコンレジン、ダウコーニング・アジア（株）製のヒドロキシル基含有ポリジメチルシロキサン、日本ユニカ（株）製のシリコンオリゴマーなどがあり、これらをそのまま、または縮合させて使用してもよい。

また、（c）成分の使用範囲としては、本発明の組成物から上記（a）成分を除いた固形分中において、完全加水分解縮合物換算で5重量%以上、好ましくは10重量%以上、さらに好ましくは20重量%以上である。（c）成分の使用量が上記（a）成分を除いた固形分中において、完全加水分解縮合物換算で5重量%未満となる場合は、塗膜とした場合に脆くなり、チョーキング等が発生する場合がある。

上記完全加水分解縮合物とは、一般式（2）において、 $R^4O$ -基が100%加水分解して $SiOH$ 基となり、さらに完全に縮合してシロキサン構造になったものをいう。

本発明において、（c）成分は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

#### 【0007】

##### d) 成分:

（d）成分は $SiO$ 結合を有し、重量平均分子量が300～100,000のシ



ロキサンオリゴマーであり、かつ、側鎖及び／または末端に官能基として、 $-(RO)_p-(R'O)_q-R''$ （式中、RおよびR'は、同一または異なり、炭素数1～5のアルキル基を示し、R''は水素原子または炭素数1～5のアルキル基を示し、pおよびqは、 $p+q$ の値が2～50の数である）で表される基を含有するものである。

$-(RO)_p-(R'O)_q-R''$ で表される基は、ポリオキシエチレン基、ポリオキシプロピレン基、ポリ（オキシエチレン／オキシプロピレン）基などのポリオキシアルキレン基である。（d）成分がこのような官能基を有することにより、ポリオキシアルキレン基の部分が（a）成分に吸着しやすいため、（a）成分の分散安定性が向上する。

（d）成分は単独で使用しても2種以上の混合物であってもよい。

（d）成分の製法は、特に規定はないが、主にクロロシランの縮合物あるいはアルコキシシランの縮合物が好ましい。上記（d）成分において、シロキサンの官能基として、水酸基、ハロゲン原子、炭素数1～15の有機基〔例えば、アルキル基、アシル基、アルコキシル基、アルコキシシリル基、ビニル基、アリル基、アセトキシル基、アセトキシシリル基、シクロアルキル基、フェニル基、グリシジル基、（メタ）アクリルオキシ基、ウレイド基、アミド基、フルオロアセトアミド基、イソシアナート基〕を含んでも良い。特に、官能基として、加水分解性基および／または水酸基と結合したケイ素原子を有するシリル基を有する場合、最終的に硬化体とした時に前述した（b）成分、（c）成分と共縮合して固定化されるため、特に好ましい。これらの基は、部分的に加水分解・縮合したものであってもよく、置換誘導体であってもよい。

上記ハロゲン原子としては、フッ素、塩素などが挙げられる。

また、炭素数1～15のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、2-エチルヘキシル基などが挙げられ、アシル基としては、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、バレ

リル基、ベンゾイル基、トルオイル基などが挙げられ、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などが挙げられ、アルコキシシリル基としては、メトキシシリル基、エトキシシリル基、プロポキシシリル基、ブトキシシリル基などが挙げられる。

上記置換誘導体における置換基としては、例えば、ハロゲン原子、置換もしくは非置換のアミノ基、水酸基、メルカプト基、イソシアナート基、グリシドキシ基、3, 4-エポキシシクロヘキシル基、(メタ) アクリルオキシ基、ウレイド基、アンモニウム塩基、ケトエステル基などを挙げることができる。

(d) 成分の重量平均分子量(以下「 $M_w$ 」ともいう)は、300~100,000、特に好ましくは600~50,000である。300未満では、得られる塗膜の柔軟性が不足し、一方、100,000を超えると、得られるコーティング組成物が保存安定性に乏しいものとなるため、好ましくない。

また、(d) 成分としては、2種のオリゴマーを混合して用いてもよく、例えば、 $M_w=400\sim2,800$ のオリゴマーと、 $M_w=3,000\sim50,000$ のオリゴマーの組み合わせや、官能基構造の異なるものとの組み合わせを混合して用いても良い。

(d) 成分の市販品には、東レ・ダウコーニング社製の変性シリコンオイル、東芝シリコン(株)製の変性シリコンオイル、信越化学工業(株)製の変性シリコンオイル、日本ユニカ(株)製の変性シリコンオリゴマーなどがあり、これらをそのまま、または縮合させて使用してもよい。

#### 【0008】

(d) 成分の使用量としては、(a) 成分の固形分100重量部に対し、1~200重量部、好ましくは5~100重量部、さらに好ましくは10~80重量部である。(d) 成分の使用量が(a) 成分の固形分100重量部に対し1重量部未満の場合は、分散安定性が劣る場合があり、(d) 成分の使用量が(a) 成分の固形分100重量部に対し200重量部を超える場合は、製膜時に塗膜が脆くなり、チョーキング等が発生する場合がある。

本発明において、(d) 成分は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

## 【0009】

(e) 水及び／又は有機溶剤；

(e) 成分は、水、または有機溶剤を示し、有機溶剤としては、公知の有機溶剤を使用することができ、アルコール類、芳香族炭化水素類、エーテル類、ケトン類、エステル類などを挙げることができる。

これらの有機溶剤のうち、アルコール類の具体例としては、メタノール、エタノール、*n*-プロピルアルコール、*i*-プロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*sec*-ブチルアルコール、*t*-ブチルアルコール、*n*-ヘキシルアルコール、*n*-オクチルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレンモノメチルエーテルアセテート、ジアセトンアルコールなどを挙げることができる。また、芳香族炭化水素類の具体例としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどを、エーテル類の具体例としては、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどを、ケトン類の具体例としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトンなどを、エステル類の具体例としては、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、炭酸プロピレン、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ノルマルプロピル、乳酸イソプロピル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、などを挙げることができる。

これらの有機溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

## 【0010】

(f) 成分；

(f) 成分は、(c)、(d) 成分などの加水分解・縮合反応を促進する触媒である。

(f) 成分を使用することにより、使用されるオルガノシラン成分の重縮合反応により生成されるポリシロキサン樹脂の分子量が大きくなり、得られる塗膜の硬化速度を高めるとともに、強度、塗膜耐久性などに優れた塗膜を得ることができ、かつ塗膜の厚膜化や塗装作業も容易となる。

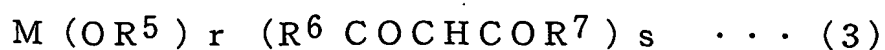
このような (f) 成分としては、酸性化合物、アルカリ性化合物、塩化合物、アミン化合物、有機金属化合物および／またはその部分加水分解物（以下、有機金属化合物および／またはその部分加水分解物をまとめて「有機金属化合物等」という。上記 (b) 成分を (f) 成分として併用する場合を含む）が好ましい。上記酸性化合物としては、例えば、酢酸、塩酸、硫酸、リン酸、アルキルチタン酸、p-トルエンスルホン酸、フタル酸などを挙げることができ、好ましくは、酢酸である。

また、上記アルカリ性化合物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどを挙げることができ、好ましくは、水酸化ナトリウムである。

また、上記塩化合物としては、例えば、ナフテン酸、オクチル酸、亜硝酸、亜硫酸、アルミン酸、炭酸などのアルカリ金属塩などを挙げるができる。

また、上記アミン化合物としては、例えば、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ピペリジン、ピペラジン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、エタノールアミン、トリエチルアミン、3-アミノプロピル・トリメトキシシラン、3-アミノプロピル・トリエトキシシラン、3-(2-アミノエチル)-アミノプロピル・トリメトキシシラン、3-(2-アミノエチル)-アミノプロピル・トリエトキシシラン、3-(2-アミノエチル)-アミノプロピル・メチル・ジメトキシシラン、3-アニリノプロピル・トリメトキシシランや、アルキルアミン塩類、四級アンモニウム塩類のほか、エポキシ樹脂の硬化剤として用いられる各種変性アミンなどを挙げることができ、好ましくは、3-アミノプロピル・トリメトキシシラン、3-アミノプロピル・トリエトキシシラン、3-(2-アミノエチル)-アミノプロピル・トリメトキシシランである。

また、上記有機金属化合物等としては、例えば、下記一般式 (3) で表される化合物（以下「有機金属化合物 (3)」という）、同一のスズ原子に結合した炭素数 1～10 のアルキル基を 1～2 個有する 4 価スズの有機金属化合物（以下「有機スズ化合物」という）、あるいは、これらの化合物の部分加水分解物などを挙げるができる。



〔式中、Mはジルコニウム、チタンまたはアルミニウムを示し、 $R^5$  および  $R^6$  は、同一または異なって、エチル基、 $n$ -プロピル基、 $i$ -プロピル基、 $n$ -ブチル基、 $sec$ -ブチル基、 $t$ -ブチル基、 $n$ -ペンチル基、 $n$ -ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基などの炭素数1～6の1価の炭化水素基を示し、 $R^7$  は、 $R^5$  および  $R^6$  と同様の炭素数1～6の1価の炭化水素基のほか、メトキシ基、エトキシ基、 $n$ -プロポキシ基、 $i$ -プロポキシ基、 $n$ -ブトキシ基、 $sec$ -ブトキシ基、 $t$ -ブトキシ基、ラウリルオキシ基、ステアリルオキシ基などの炭素数1～16のアルコキシ基を示し、 $r$  および  $s$  は0～4の整数で、 $(r + s) = (Mの原子価)$  である。〕有機金属化合物(4)の具体例としては、テトラ- $n$ -ブトキシジルコニウム、トリ- $n$ -ブトキシ・エチルアセトアセテートジルコニウム、ジ- $n$ -ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、 $n$ -ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、テトラキス( $n$ -プロピルアセトアセテート)ジルコニウム、テトラキス(アセチルアセトアセテート)ジルコニウム、テトラキス(エチルアセトアセテート)ジルコニウムなどの有機ジルコニウム化合物；テトラ- $i$ -プロポキシチタニウム、ジ- $i$ -プロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタニウム、ジ- $i$ -プロポキシ・ビス(アセチルアセテート)チタニウム、ジ- $i$ -プロポキシ・ビス(アセチルアセトン)チタニウムなどの有機チタン化合物；トリ- $i$ -プロポキシアルミニウム、ジ- $i$ -プロポキシ・エチルアセトアセテートアルミニウム、ジ- $i$ -プロポキシ・アセチルアセトナートアルミニウム、 $i$ -プロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)アルミニウム、 $i$ -プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)アルミニウム、トリス(エチルアセトアセテート)アルミニウム、トリス(アセチルアセトナート)アルミニウム、モノアセチルアセトナート・ビス(エチルアセトアセテート)アルミニウムなどの有機アルミニウム化合物；などを挙げることができる。

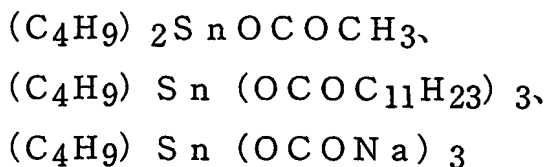
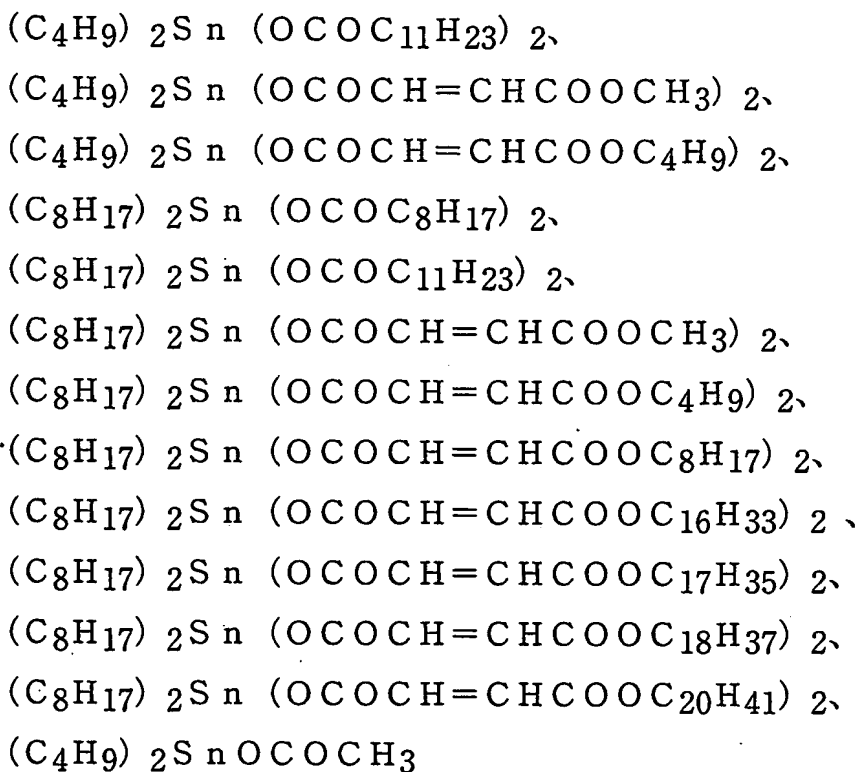
#### 【0011】

これらの有機金属化合物(3) およびその部分加水分解物のうち、トリ- $n$ -ブトキシ・エチルアセトアセテートジルコニウム、ジ- $i$ -プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタニウム、ジ- $i$ -プロポキシ・エチルアセトアセテ

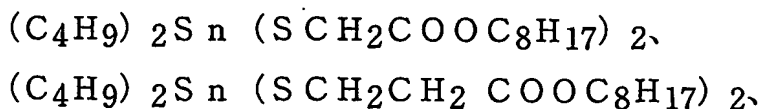
ートアルミニウム、トリス（エチルアセトアセテート）アルミニウム、あるいは、これらの化合物の部分加水分解物が好ましい。

また、上記有機金属化合物等としては、例えば、同一のスズ原子に結合した炭素数1～10のアルキル基を1～2個有する4価スズの有機金属化合物（以下「有機スズ化合物」という）、あるいは、これらの化合物の部分加水分解物などを挙げることができる。

有機スズ化合物の具体例としては、



などのカルボン酸型有機スズ化合物；



$(C_8H_{17})_2S_n(SCH_2COOC_8H_{17})_2$ 、  
 $(C_8H_{17})_2S_n(SCH_2CH_2COOC_8H_{17})_2$ 、  
 $(C_8H_{17})_2S_n(SCH_2COOC_{12}H_{25})_2$ 、  
 $(C_8H_{17})_2S_n(SCH_2CH_2COOC_{12}H_{25})_2$ 、  
 $(C_4H_9)_nS_n(SCOCH=CHCOOC_8H_{17})_3$ 、  
 $(C_8H_{17})_nS_n(SCOCH=CHCOOC_8H_{17})_3$ 、  
 $(C_4H_9)_2S_n(SCH_2COOC_8H_{17})$

|

O

|

$(C_4H_9)_2S_n(SCH_2COOC_8H_{17})$

などのメルカプチド型有機スズ化合物；

$(C_4H_9)_2S_n=S$ 、 $(C_8H_{17})_2S_n=S$ 、

$(C_4H_9)_nS_n=S$

|

S

|

$(C_4H_9)_nS_n=S$

などのスルフィド型有機スズ化合物；

$(C_4H_9)_nSnCl_3$ 、 $(C_4H_9)_2SnCl_2$ 、

$(C_8H_{17})_2SnCl_2$ 、

$(C_4H_9)_2SnCl$

|

S

|

$(C_4H_9)_2SnCl$

などのクロライド型有機スズ化合物；

$(C_4H_9)_2SnO$ 、 $(C_8H_{17})_2SnO$ などの有機スズオキサイドや、これらの有機スズオキサイドとシリケート、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル

、フタル酸ジオクチルなどのエステル化合物との反応生成物；などを挙げる事ができる。

(f) 成分は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができ、また亜鉛化合物やその他の反応遅延剤と混合して使用することもできる。

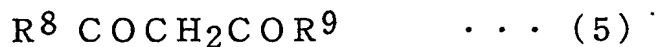
(f) 成分は、組成物を調製する際に配合してもよく、また、塗膜を形成する段階で組成物に配合してもよく、さらには、組成物の調製と塗膜の形成との両方の段階で配合してもよい。

(f) 成分の使用量は、上記(c)成分中に含まれるOR<sup>4</sup>1モルに対して、通常、10モル以下、好ましくは、0.001～7モル、さらに好ましくは、0.001～5モルである。この場合、(f)成分の使用量が10モルを超えると、組成物の保存安定性が低下したり、塗膜にクラックが発生しやすくなる傾向がある。

#### 【0012】

(g) 成分：

(g) 成分は、下記一般式(3)



〔式中、R<sup>8</sup>は、同一または異なって、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基などの炭素数1～6の1価の炭化水素基を示し、R<sup>9</sup>は、R<sup>8</sup>と同様の炭素数1～6の1価の炭化水素基のほか、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基、ラウリルオキシ基、ステアリルオキシ基などの炭素数1～16のアルコキシ基を示す〕で表されるβ-ジケトン類およびβ-ケトエステル類、カルボン酸化合物、ジヒドロキシ化合物、アミン化合物、およびオキシアルデヒド化合物からなる群から選択される少なくとも1種である。

このような(g)成分は、特に、上記(b)成分や(f)成分として有機金属化合物等を使用する場合に併用することができる。

(g)成分は、組成物の安定性向上剤として作用するものである。すなわち、(



g) 成分が上記有機金属化合物等の金属原子に配位して、該有機金属化合物等による上記 (c)、(d) 成分の共縮合反応を促進する作用を適度にコントロールすることにより、得られる組成物の保存安定性をさらに向上させる作用をなすものと推定される。

(g) 成分の具体例としては、アセチルアセトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸-n-プロピル、アセト酢酸-i-プロピル、アセト酢酸-n-ブチル、アセト酢酸-sec-ブチル、アセト酢酸-t-ブチル、ヘキサン-2, 4-ジオン、ヘプタン-2, 4-ジオン、ヘプタン-3, 5-ジオン、オクタン-2, 4-ジオン、ノナン-2, 4-ジオン、5-メチルヘキサン-2, 4-ジオン、マロン酸、シュウ酸、フタル酸、グリコール酸、サリチル酸、アミノ酢酸、イミノ酢酸、エチレンジアミン四酢酸、グリコール、カテコール、エチレンジアミン、2, 2-ビピリジン、1, 10-フェナントロリン、ジエチレントリアミン、2-エタノールアミン、ジメチルグリオキシム、ジチゾン、メチオニン、サリチルアルデヒドなどを挙げることができる。これらのうち、アセチルアセトン、アセト酢酸エチルが好ましい。

(g) 成分は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

(g) 成分の使用量は、上記有機金属化合物等における有機金属化合物1モルに対して、通常、2モル以上、好ましくは3~20モルである。この場合、(g) 成分の使用量が2モル未満では、固形分濃度が高い場合、得られる組成物の保存安定性の向上効果が不十分となる場合がある。

### 【0013】

#### 他の添加剤;

また、本発明の組成物には、得られる塗膜の着色、厚膜化などのために、別途充填材を添加・分散させることもできる。

このような充填材としては、例えば、非水溶性の有機顔料や無機顔料、顔料以外の、粒子状、繊維状もしくは鱗片状のセラミックス、金属あるいは合金、ならびにこれらの金属の酸化物、水酸化物、炭化物、窒化物、硫化物などを挙げることができる。

上記充填材の具体例としては、鉄、銅、アルミニウム、ニッケル、銀、亜鉛、フ

ェライト、カーボンブラック、ステンレス鋼、二酸化ケイ素、顔料用酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化クロム、酸化マンガン、酸化鉄、酸化ジルコニウム、酸化コバルト、合成ムライト、水酸化アルミニウム、水酸化鉄、炭化ケイ素、窒化ケイ素、窒化ホウ素、クレー、ケイソウ土、消石灰、石膏、タルク、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、雲母、亜鉛緑、クロム緑、コバルト緑、ビリジアン、ギネー緑、コバルトクロム緑、シェーレ緑、緑土、マンガン緑、ピグメントグリーン、群青、紺青、ピグメントグリーン、岩群青、コバルト青、セルリアンブルー、ホウ酸銅、モリブデン青、硫化銅、コバルト紫、マルス紫、マンガン紫、ピグメントバイオレット、亜酸化鉛、鉛酸カルシウム、ジンクエロー、硫化鉛、クロム黄、黄土、カドミウム黄、ストロンチウム黄、チタン黄、リサージ、ピグメントエロー、亜酸化銅、カドミウム赤、セレン赤、クロムバーミリオン、ベンガラ、亜鉛白、アンチモン白、塩基性硫酸鉛、チタン白、リトポン、ケイ酸鉛、酸化ジルコン、タングステン白、鉛、亜鉛華、バンチソン白、フタル酸鉛、マンガン白、硫酸鉛、黒鉛、ボーン黒、ダイヤモンドブラック、サーマトミック黒、植物性黒、チタン酸カリウムウイスキー、二硫化モリブデンなどを挙げることができる。

これらの充填材は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

充填材の使用量は、組成物の全固形分100重量部に対して、通常、300重量部以下である。

#### 【0014】

さらに、本発明の組成物には、所望により、オルトギ酸メチル、オルト酢酸メチル、テトラエトキシシランなどの公知の脱水剤；ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリカルボン酸型高分子界面活性剤、ポリカルボン酸塩、ポリリン酸塩、ポリアクリル酸塩、ポリアミドエステル塩、ポリエチレングリコールなどの分散剤；メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースなどのセルロース類や、ひまし油誘導体、フェロけい酸塩などの増粘剤；炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、亜硝酸アンモニウム、水素化ホウ素ナトリウム

、カルシウムアジドなどの無機発泡剤や、アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物、ジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホヒドラジンなどのヒドラジン化合物、セミカルバジド化合物、トリアゾール化合物、N-ニトロソ化合物などの有機発泡剤のほか、界面活性剤、染料などの他の添加剤を配合することもできる。

#### 【0015】

また、組成物のコーティング性をより向上させるためにレベリング剤を配合することができる。このようなレベリング剤のうち、フッ素系のレベリング剤（商品名。以下同様）としては、例えば、ビーエムケミー（BM-CHEMIE）社のBM1000、BM1100；エフカケミカルズ社のエフカ772、エフカ777；共栄社化学（株）製のフローレンシリーズ；住友スリーエム（株）のFCシリーズ；東邦化学（株）のフルオナールTFシリーズなどを挙げることができ、シリコン系のレベリング剤としては、例えば、ビックケミー社のBYKシリーズ；シュメグマン（Sshmegmann）社のSshmeggoシリーズ；エフカケミカルズ社のエフカ30、エフカ31、エフカ34、エフカ35、エフカ36、エフカ39、エフカ83、エフカ86、エフカ88などを挙げることができ、エーテル系またはエステル系のレベリング剤としては、例えば、日信化学工業（株）のカーフィノール；花王（株）のエマルゲン、ホモゲノールなどを挙げることができる。

このようなレベリング剤を配合することにより、塗膜の仕上がり外観が改善され、薄膜としても均一に塗布することができる。

レベリング剤の使用量は、全組成物に対して、好ましくは、0.01～5重量%、さらに好ましくは0.02～3重量%である。

レベリング剤を配合する方法としては、組成物を調製する際に配合してもよく、また塗膜を形成する段階で組成物に配合してもよく、さらには組成物の調製と塗膜の形成との両方の段階で配合してもよい。

#### 【0016】

##### 組成物の調整方法

本発明の組成物の調整方法としては、（a）、（b）及び又は（d）成分の存在

下、(c)成分を加水分解・縮合させることが好ましい。

調整方法の具体例としては、

(a)成分がゾルである場合は、(b)及び/または(d)成分を添加、攪拌後、さらに(c)成分、必要に応じ(e)成分及び/又は(f)成分を添加し、加水分解・縮合させる。

(a)成分が粉体である場合は、(a)成分に(e)、(b)及び又(d)成分を添加し、分散機により分散後、(c)成分、必要に応じ(e)成分及び/又は(f)成分を添加し、加水分解・縮合させる。

上記調整法①、②において、各々の成分は一括添加しても良く、逐次添加を行っても良い。特に(a)成分に対する相溶性が低い場合は、逐次添加することが好ましい。また、(b)、(c)、(d)成分は同時に添加しても良く、(a)成分に対する相溶性を考慮し、各々別々に添加しても良い。

この操作により、(b)成分及び/または(d)成分が(a)成分に吸着及び/または反応することによって分散安定性が確保される。特に(a)成分の凝集力が強く分散し難い場合に置いては、(b)成分と(d)成分を併用することが好ましい。(b)成分存在下で分散機により(a)成分の分散を行うことによって、(a)成分の2次粒径が低下し、さらに(d)成分中の $-(RO)_p-(R'O)_q-R''$  (式中、RおよびR'は、同一または異なり、炭素数1～5のアルキル基を示し、R''は水素原子または炭素数1～5のアルキル基を示し、pおよびqは、 $p+q$ の値が2～50となる数である)で表される基が吸着することによってオルガノシロキサンオリゴマー中に固定化され分散安定性が確保される。さらに、最終的に、(c)成分が結着剤の役割を果たし、(a)成分の含有量が多い場合に置いても、チョーキング無く製膜可能となる。

また、(a)成分が粉体の場合、分散機を用いた方が好ましい。分散機としては、超音波分散機、ボールミル、サンドミル(ビーズミル)、ホジナイザー、超音波ホジナイザー、ナノマイザー、プロペラミキサー、ハイシェアミキサー等が挙げられる。

#### 【0017】

本発明の組成物の全固形分濃度は、通常、1～50重量%、好ましくは、3～

40重量%である。組成物の全固形分濃度が50重量%を超えると、保存安定性が低下する場合がある。また、本発明の組成物は塗装される際、通常、使用目的に応じてさらに適宜調整される。

本発明の組成物を基材に塗布する際には、いずれの組成物の場合も、刷毛、ローラーコーター、バーコーター、フローコーター、遠心コーター、超音波コーター、(マイクロ)グラビアコーターなどを用いたり、ディップコート、流し塗り、スプレー、スクリーンプロセス、電着、蒸着などが挙げられる。

本発明の組成物の場合、乾燥膜厚として、1回塗りで厚さ0.05~20 $\mu$ m程度、2回塗りでは厚さ0.1~40 $\mu$ m程度の塗膜を形成することができる。その後、常温で乾燥するか、あるいは、30~200℃程度の温度で、通常、1~60分程度加熱して乾燥することにより、塗膜を形成することができる。

#### 【0018】

##### 基材

本発明の組成物を適用しうる基材としては、例えば、鉄、アルミニウム、ステンレスなどの金属；セメント、コンクリート、ALC、フレキシブルボード、モルタル、スレート、石膏、セラミックス、レンガなどの無機窯業系材料；フェノール樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ABS樹脂（アクリロニトリルブタジエンスチレン樹脂）、熱可塑性ノルボルネン系樹脂などのプラスチック成型品；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニルアルコール、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリウレタン、ポリイミド、ポリアクリル、ポリ塩化ビニル、熱可塑性ノルボルネン系樹脂などのプラスチックフィルム；シリコンウエハー、石英ガラス、ガラスなどの無機材料や、木材、紙などを挙げることができる。また、本発明の組成物は、劣化塗膜の再塗装にも有用である。

これらの基材には、下地調整、密着性向上、多孔質基材の目止め、平滑化、模様付けなどを目的として、予め表面処理を施すこともできる。

金属系基材に対する表面処理としては、例えば、研磨、脱脂、メッキ処理、クロメート処理、火炎処理、カップリング処理などを挙げることができ、プラスチック系基材に対する表面処理としては、例えば、プラスト処理、薬品処理、脱脂、

火炎処理、酸化処理、蒸気処理、コロナ放電処理、紫外線照射処理、プラズマ処理、イオン処理などを挙げることができ、無機窯業系基材に対する表面処理としては、例えば、研磨、目止め、模様付けなどを挙げることができ、木質基材に対する表面処理としては、例えば、研磨、目止め、防虫処理などを挙げることができ、紙質基材に対する表面処理としては、例えば、目止め、防虫処理などを挙げることができ、さらに劣化塗膜に対する表面処理としては、例えば、ケレンなどを挙げることができる。

また、基材との密着性を確保するために各種プライマーを用いても良い。

### 【実施例】

以下、実施例を挙げて、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。ただし、本発明は、これらの実施例になんら制約されるものではない。なお、実施例および比較例中の部および％は、特記しない限り、重量基準である。また、実施例および比較例における各種の測定は、下記の方法により行なった。

#### (1) 保存安定性

ポリエチレン製ビン内に常温で1ヶ月密栓保存して、ゲル化の有無を目視により判定した。ゲル化していないものについては東京計器（株）製のBM型粘度計により粘度測定を行い、変化率が20％以下のものを（○：変化無）とした。

#### (2) 透明性

各組成物を、IPAで固形分濃度5％に希釈し、石英ガラス上に、ROD.NO. 3のバーコーターで乾燥膜厚0.2  $\mu$ mになるように塗布したのち、150℃で1時間乾燥した。全光線透過率は、GARDNER社製のヘイズ試験器（haze-gard plus illuminant CIE-C）を用いて測定し、下記基準で評価した。

◎；全光線透過率が80％を超える。

○；全光線透過率が60～80％

×；全光線透過率が60％未満

### 【0019】

#### 実施例1

(a) 成分としてアナターゼ型の酸化チタン：60部、(b) 成分としてテトラ

n-ブトキシチタンの10量体（日本曹達（株）製のB-10）：32部、（c）成分としてメチルトリメトキシシラン：200部、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン：41部、（e）成分としてイソプロピルアルコール：44部を容器に入れ、0.3mmジルコニアビーズ：300部加えビーズミルにより1500rpm、1時間攪拌・分散した。（e）成分としてi-プロピルアルコール：577部を添加しビーズ除去後、（f）成分としてジ-*i*-プロポキシ・エチルアセトアセテートアルミニウム：10部、（e）成分として水：50部を添加後、60℃で4時間加熱攪拌し、固形分濃度約20%の本発明のコーティング組成物を得た。保存安定性は○、透明性は◎であった。

#### 【0020】

##### 実施例2

（a）成分として固形分濃度約20%のイソプロピルアルコール分散ルチル型の酸化チタン：300部、（d）成分としアルコキシシリル基／ポリ（オキシエチレン／オキシプロピレン）基含有ジメチルシロキサンオリゴマー（日本ユニカー（株）製のMAC2101）：29部、（c）成分としてメチルトリメトキシシラン：200部、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン：19部、（e）成分としてイソプロピルアルコール：413部を容器に入れ、室温で1時間攪拌後、（f）成分としてジ-*i*-プロポキシ・エチルアセトアセテートアルミニウム：10部、（e）成分として水：43部を添加後、60℃で4時間加熱攪拌し、固形分濃度約20%の本発明のコーティング組成物を得た。保存安定性は○、透明性は◎であった。

#### 【0021】

##### 実施例3

（a）成分として白色導電性酸化チタン（SnO<sub>2</sub>/Sb被覆TiO<sub>2</sub>）：60部、（b）成分としてテトラ-*i*-プロポキシチタンの10量体（日本曹達（株）製のA-10）：32部、（c）成分としてメチルトリメトキシシラン：200部、ジメチルジメトキシシラン：47部、（e）成分としてイソプロピルアルコール：44部を容器に入れ、0.3mmジルコニアビーズ：300部加えビーズミルにより1500rpm、1時間攪拌・分散した。（e）成分としてi-プロピルアルコール：567部を

添加しビーズ除去後、(f)成分としてジ-*i*-プロポキシ・エチルアセトアセテートアルミニウム：10部、(e)成分として水：50部を添加後、60℃で4時間加熱攪拌し、固形分濃度約20%の本発明のコーティング組成物を得た。保存安定性は○、透明性は◎であった。

#### 【0022】

##### 実施例4

(a)成分として酸化セリウム：80部、(b)成分としてテトラ*n*-ブトキシチタンの7量体（日本曹達（株）製のB-7）：42部、(c)成分としてメチルトリメトキシシラン：134部、(d)成分としてアルコキシシリル基／ポリ（オキシエチレン／オキシプロピレン）基含有ジメチルシロキサンオリゴマー（日本ユニカー（株）製のMAC2101）：36部、(e)成分としてイソプロピルアルコール：57部を容器に入れ、0.3mmジルコニアビーズ：400部加えビーズミルにより1500rpm、1時間攪拌・分散した。(e)成分として*i*-プロピルアルコール：610部を添加しビーズ除去後、(f)成分としてジ-*i*-プロポキシ・エチルアセトアセテートアルミニウム：10部、(e)成分として水：30部を添加後、60℃で4時間加熱攪拌し、固形分濃度約20%の本発明のコーティング組成物を得た。保存安定性は○、透明性は◎であった。

#### 【0023】

##### 実施例5

(a)成分として酸化ジルコニウム：80部、(b)成分としてジ-*n*-ブトキシ・ビス（アセチルアセトナート）チタニウム：42部、(c)成分としてメチルトリメトキシシラン：134部、(d)成分としてアルコキシシリル基／ポリ（オキシエチレン／オキシプロピレン）基含有ジメチルシロキサンオリゴマー（日本ユニカー（株）製のMAC2101）：36部、(e)成分としてイソプロピルアルコール：57部を容器に入れ、0.3mmジルコニアビーズ：400部加えビーズミルにより1500rpm、1時間攪拌・分散した。(e)成分として*i*-プロピルアルコール：577部を添加しビーズ除去後、(f)成分としてジ-*i*-プロポキシ・エチルアセトアセテートアルミニウム：10部、(e)成分として水：30部を添加後、60℃で4時間加熱攪拌し、固形分濃度約20%の本発明のコーティ



ング組成物を得た。保存安定性は○、透明性は◎であった。

#### 【0024】

##### 実施例 6

(a) 成分としてアナターゼ型の酸化チタン: 120部、(b) 成分としてテトラn-ブトキシチタンの1.0量体(日本曹達(株)製のB-10): 28部、(c) 成分としてメチルトリメトキシシラン: 64部、(d) 成分としてアルコキシシリル基/ポリ(オキシエチレン/オキシプロピレン)基含有ジメチルシロキサンオリゴマー(日本ユニカー(株)製のMAC2101): 36部、(e) 成分としてプロピレングリコールモノプロピルエーテル: 72部を容器に入れ、0.3mmジルコニアビーズ: 500部加えビーズミルにより1500rpm、1時間攪拌・分散した。

(e) 成分としてi-プロピルアルコール: 660部を添加しビーズ除去後、(f) 成分としてジ- i -プロポキシ・エチルアセトアセテートアルミニウム: 5部、(e) 成分として水: 15部を添加後、60℃で4時間加熱攪拌し、固形分濃度約20%の本発明のコーティング組成物を得た。保存安定性は○、透明性は◎であった。

#### 【0025】

##### 実施例 7

(a) 成分としてアナターゼ型の酸化チタン: 140部、(b) 成分としてテトラn-ブトキシチタンの1.0量体(日本曹達(株)製のB-10): 28部、(c) 成分としてメチルトリメトキシシラン: 31部、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン: 15部、(d) 成分としてアルコキシシリル基/ポリ(オキシエチレン/オキシプロピレン)基含有ジメチルシロキサンオリゴマー(日本ユニカー(株)製のMAC2101): 24部、(e) 成分としてイソプロピルアルコール: 72部を容器に入れ、0.3mmジルコニアビーズ: 600部加えビーズミルにより1500rpm、1時間攪拌・分散した。(e) 成分としてi-プロピルアルコール: 680部を添加しビーズ除去後、(f) 成分としてジ- i -プロポキシ・エチルアセトアセテートアルミニウム: 4部、(e) 成分として水: 10部を添加後、60℃で4時間加熱攪拌し、固形分濃度約20%の本発明のコーティング組成物を得た。保存安定性は○、透明性は◎であった。

## 【0026】

## 比較例

(a) 成分としてアナターゼ型の酸化チタン：60部、(c) 成分としてメチルトリメトキシシラン：200部、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン：41部、(e) 成分としてイソプロピルアルコール：44部を容器に入れ、0.3mmジルコニアビーズ：300部加えビーズミルにより1500rpm、1時間攪拌・分散した。(e) 成分としてi-プロピルアルコール：545部を添加、ビーズ除去した後、(f) 成分としてジ- i -プロポキシ・エチルアセトアセテートアルミニウム：10部、(e) 成分として水：50部を添加後、60℃で4時間加熱攪拌し、固形分濃度約20%のコーティング組成物を得た。保存安定性は非常に悪く、静置1時間後で分離、沈降した。透明性は×であった。

## 【0027】

【発明の効果】本発明により、金属微粒子、及び／又は金属酸化物微粒子の含有量が多くても分散性が良く、透明性の高い塗膜が得られるコーティング用組成物を提供でき、光学材料、触媒材料、電子材料、センサー材料等に幅広く利用することができる。

## 【書類名】

## 要約書

## 【要約】

【課題】 金属微粒子、及び／又は金属酸化物微粒子を含有し、高濃度でも該微粒子の分散性が良好で、高い透明性を有する塗膜が形成できる、シラン系コーティング用組成物を提供する。

【解決手段】 金属微粒子及び／又は金属酸化物微粒子、 $R^1_mTi(OR^2)_{4-m}$ （式中、 $R^1$ は同一又は異なり、炭素数1～8の有機基、 $R^2$ は同一又は異なり、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のアシル基もしくはフェニル基、 $m$ は0～3の整数）で表される化合物、該化合物の加水分解物、該化合物の縮合物の群から選ばれた少なくとも1種、 $R^3_nSi(OR^4)_{4-n}$ （式中、 $R^3$ は同一又は異なり、炭素数1～8の1価の有機基、 $R^4$ は同一又は異なり、炭素数1～5のアルキル基又は炭素数1～6のアシル基、 $n$ は0～3の整数）で表される化合物、該化合物の加水分解物、該化合物の縮合物の群から選ばれた少なくとも1種、を含有するコーティング用組成物。

認定・付加情報

|         |               |
|---------|---------------|
| 特許出願の番号 | 特願2002-241028 |
| 受付番号    | 50201238397   |
| 書類名     | 特許願           |
| 担当官     | 川崎 津夜子 1355   |
| 作成日     | 平成14年 8月22日   |

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年 8月21日

次頁無

特願 2002-241028

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000004178]

1. 変更年月日

1997年12月10日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都中央区築地2丁目11番24号

氏 名

ジェイエスアール株式会社

2. 変更年月日

2003年 5月 6日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都中央区築地五丁目6番10号

氏 名

ジェイエスアール株式会社

3. 変更年月日

2003年 9月 1日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都中央区築地五丁目6番10号

氏 名

J S R 株式会社